

Cheses  
1871

13

P 5293  
1871-12

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# DU TANNIN

## THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

*Le 12 Décembre 1871*

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Victor MÉNÉ

Né à Colombey - les - Belles (Meurthe)

INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS



PARIS

TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL  
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

1871



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

# DU TANNIN

## THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le 12 Décembre 1871

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Victor MÉNY

Né à Colombey - les - Belles (Meurthe)

INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS



PARIS

TYPOGRAPHIE CH. MARÉCHAL  
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

1871

# ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

---

## ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.  
BERTHELOT, professeur titulaire.  
MILNE-EDWARDS, professeur titulaire.

## PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

## PROFESSEURS

MM. BUSSY.....	Chimie inorganique.
BERTHELOT.....	Chimie organique.
LECANU.....	Pharmacie.
CHEVALLIER.....	id.
CHATIN.....	Botanique.
MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
BOUIS.....	Toxicologie.
BUIGNET.....	Physique.
PLANCHON.....	Histoire naturelle des médicaments.

## PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. WURTZ.  
BAILLON.

## AGRÉGÉS

MM. BAUDRIMONT.  
BOURGAIN.  
JUNGFLEISCH,  
LEROUX.

MM. MARCHAND.  
L. SOUBEIRAN.  
RICHE.

NOTA. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.

# MEIS ET AMICIS

## PRÉPARATIONS

---

### GALÉNIQUES.

- I. Extrait d'opium.
- II. Teinture d'extrait d'opium.
- III. Sirop d'opium.
- IV. Laudanum de Sydenham.
- V. Morphine.

### CHIMIQUES.

- I. Teinture d'iode.
- II. Iodure de potassium.
- III. Iodure de plomb.
- IV. Protoiodure de mercure.
- V. Biiodure de mercure.

## APERÇU HISTORIQUE



De tout temps on a observé que la peau des animaux se décompose assez promptement quand elle est abandonnée à elle-même, soit dans l'eau froide, soit dans une atmosphère humide. La présence de l'eau favorise cette décomposition, car une peau desséchée se conserve bien plus longtemps que celle qui ne l'a pas été : si l'on vient à la soumettre à l'action prolongée de l'eau bouillante, elle se convertit en colle animale ou gélatine.

L'expérience a montré aussi que les peaux qui ont séjourné pendant quelques mois dans des infusions préparées avec certaines écorces, notamment avec celle du chêne, ou *tan*, ont perdu la propriété de se dissoudre dans l'eau bouillante en même temps qu'elles sont devenues moins susceptibles de s'altérer spontanément.

L'écorce de chêne a été employée dès les temps les plus reculés afin de rendre les peaux imputrescibles et de les transformer en *cuir*s.

Il est tout naturel qu'on ait également cherché à mettre à profit pour la conservation des cadavres d'hommes et d'animaux, cette propriété des matières tannantes. En effet, la pratique de l'embaumement sous quelque forme qu'elle se soit montrée, a toujours eu pour but la dessiccation des corps qui empêche leur putréfaction, résultat que l'on obtient à l'aide de trois opérations successives : 1° En prévenant la putréfaction immédiate; 2° En desséchant les tissus mous; 3° En empêchant l'action destructrice de l'air atmosphérique et éloignant les insectes qui se nourrissent de substances animales; or les matières tannantes sont éminemment propres à remplir la première de ces conditions.

Pourtant les Egyptiens de l'antiquité ni les autres peuples de l'Orient ne paraissent pas avoir eu recours pour les embaumements, à des procédés où ces matières aient joué quelque rôle. Hérodote nous a trans-

mis les divers moyens qu'ils mettaient en usage et qui sauf quelques variantes peuvent tous être rapportés au suivant :

Après avoir enlevé au corps ses viscères, ils le laissaient plongé pendant plusieurs mois dans une solution de natron, sel qui se rencontre abondamment dans ces contrées, en dissolution dans les eaux de certains lacs ou en efflorescence à la surface des grandes plaines ; la graisse se trouvait ainsi saponifiée et les parties muqueuses dissoutes. Puis la momie desséchée à l'air libre, remplie d'aromates, était immergée dans un mélange formé d'asphalte, de quelques résines parmi lesquelles le copal semble dominer, et de cédria, liqueur tirée du cèdre ; on l'enveloppait enfin de bandelettes gommées de toile de lin, ou de feuilles d'or, suivant l'importance du personnage.

Mais chez ceux des anciens habitants des Deux Amériques qui ne brûlaient pas leurs morts, comme chez les peuples européens au moyen-âge et jusqu'aux temps les plus modernes, la poudre d'écorce de chêne joue un grand rôle dans les embaumements : associée à certaines substances astringentes et aromatiques telles que l'absinthe, le girofle, et à quelques baumes, elle sert à combler les cavités viscérales ; le corps est ensuite plongé dans une couche des mêmes substances, puis enveloppé de toile cirée et enfermé dans un cercueil de plomb. C'est ainsi qu'ont été embaumés les corps de Henri IV et de Louis XIV.

Jusqu'à ces dernières années on a employé les matières végétales astringentes pour la conservation des cadavres ; le codex de 1837 donnait encore pour les embaumements la formule d'une poudre composée dont la noix de galle et le tan faisaient la base. Mais est-il besoin d'ajouter que de nos jours cet art a fait des progrès remarquables : grâce aux méthodes mises en pratique par MM. Chaussier, Gannal, Marquéz et Sucquet, on a abandonné tous les procédés anciennement mis en usage pour leur substituer les injections par l'artère aorte ou la carotide de certaines dissolutions métalliques comme celle de sulfate d'alumine ou de sulfate de fer, de chlorure de zinc, d'hyposulfite de soude, etc.

Ce fut Seguin qui vers 1790, entrevit le premier le principe astringent auquel les matières tannantes doivent la propriété de former avec



les tissus animaux des composés insolubles et le plus souvent imputrescibles. Voulant savoir ce qui se passe dans le *tannage*, il imagina de verser une infusion de tan dans une décoction de peau ; un précipité ayant toutes les propriétés du cuir tanné se produisit immédiatement. Cette expérience établissait la base de la théorie du tannage : Seguin donna le nom de *Tannin* à la matière du tan qui se combine ainsi avec la peau. Il la caractérisa par la propriété de précipiter la gélatine et proposa l'eau de chaux pour reconnaître les substances végétales propres au tannage, parce qu'il avait observé que cet alcali précipite en totalité le tannin de sa dissolution aqueuse.

C'est du reste sur cette dernière observation que fut basée la préparation du tannin dans les laboratoires ; jusqu'au jour où M. Pelouze donna un moyen de l'obtenir plus simplement et dans un bien plus grand état de pureté, on préparait le tannin en versant de l'eau de chaux dans une solution de tan, puis décomposant par l'acide azotique le tannate de chaux formé ; après filtration il restait une substance noire, pulvérulente, qui était du tannin impur.

Deyeux, Proust, Davy, Seguin, Hatchett n'avaient reconnu au tannin qu'une propriété caractéristique, celle de précipiter la gélatine : aussi avaient-ils nommé *tannins artificiels* des substances qui n'ont de commun avec ce principe que cette seule propriété, mais qui sous tous les autres rapports ne sauraient en être rapprochées. Tels sont l'acide picrique ou amer de Welter et les produits de l'action de l'acide azotique sur le charbon, l'indigo, diverses résines, etc., matières qui dégagent lorsqu'on les décompose par la chaleur, beaucoup de bioxyde d'azote.

Plus tard Vauquelin, Pelletier, Robiquet, Berzélius, MM. Chevreul et Bouillon-Lagrange ont étudié les divers principes rapportés au groupe des tannins, lesquels présentent certaines propriétés qui permettent de les distinguer plus ou moins facilement les uns des autres ; les recherches de M. Braconnot, et Guibourt ont plus particulièrement porté sur les composés dérivés du tannin. Mais ce sont surtout les récents travaux de MM. Pelouze et Strecker qui ont fait faire un pas immense à cette question et montré en quelque sorte la marche à suivre pour arriver à la résoudre d'une manière définitive.

Longtemps avant qu'on n'attribuât au tannin qu'elles contiennent leurs propriétés astringentes, la thérapeutique s'est servie de certaines substances végétales pour combattre les hémorrhagies et la diarrhée. L'emploi des astringents devenant de plus en plus répandu dans la pratique médicale, mon excellent ami et compatriote le docteur G. Lebert m'a suggéré l'idée de traiter ce sujet, et parfois aidé de ses conseils; qu'il me soit permis de lui en témoigner ici ma profonde gratitude!

J'ai pensé qu'en exposant l'état actuel de nos connaissances sur ces matières à propos desquelles on a souvent émis des opinions contradictoires, mon travail ne serait peut-être pas entièrement dénué d'intérêt: ces composés ayant été l'objet de recherches assez nombreuses, je me suis efforcé de réunir, pour en rendre compte, celles qui m'ont semblé les plus propres à mettre en évidence la véritable nature des divers tannins aussi bien que les différences pouvant servir à les caractériser.

Ce travail a été divisé de la manière suivante:

*Première partie.* — Etat naturel, origine et propriétés générales des tannins.

*Deuxième partie.* — Etude de la noix de galle et de l'acide gallotan-nique.

*Troisième partie.* — Principaux congénères du tannin de la noix de galle.

*Quatrième partie.* — Usages du tannin et des substances astringentes en pharmacie et en thérapeutique.

---

## PREMIÈRE PARTIE

### ÉTAT NATUREL, MODE DE FORMATION ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES TANNINS.

Les principes immédiats auxquels un grand nombre de végétaux ou de produits d'origine végétale doivent leurs propriétés dites *astringentes*, sont désignés sous le nom générique de *tannins*. Ces substances bien qu'offrant entre elles des différences souvent assez notables dans

leur origine, leur composition, leur état physique et même leur manière de se comporter en présence de certains réactifs, jouissent de caractères communs assez nettement tranchés pour que l'on ait pu en former un groupe parfaitement distinct au milieu des composés organiques.

De même que les sucres, les gommes, on rencontre les tannins dans tous les tissus, tous les organes des végétaux. La racine, la tige, l'écorce, les feuilles, les fleurs, les fruits, certaines excroissances morbides et même la sève et le latex peuvent en renfermer. C'est dans les couches les plus intérieures de l'écorce et les racines qu'on le trouve presque toujours ; les racines tannifères appartiennent ordinairement, quoique vivaces, à des plantes dont les tiges meurent chaque année. Les feuilles des plantes herbacées contiennent rarement du tannin, mais il est très-commun d'en trouver dans les feuilles des arbustes et des arbres : les péricarpes et leurs cloisons, les fruits avant la maturité en renferment fréquemment ; plus rarement on l'observe dans les pétales, la partie charnue des fruits, les semences.

M. Hartig a publié (Bull. de la soc. botan. de France, tome XII) des observations histologiques sur la constitution et l'origine du tannin contenu dans les tissus végétaux. En résumé, ses travaux établissent que la plupart des espèces ligneuses renferment du tannin ; ce principe se trouve de préférence dans le tissu de l'écorce verte, se porte d'un côté dans les cellules de la couche subéreuse et même de l'épiderme, d'un autre côté dans le tissu des rayons médullaires et dans la moelle.

L'organe élémentaire qui contient le tannin est dans sa forme, sa grosseur et sa coloration, analogue à ceux qui portent l'amidon et la chlorophylle ; on le distingue de ces derniers par sa solubilité dans l'eau froide comme par ses réactions avec les sels métalliques. Il est enveloppé par une membrane propre renfermant le tannin sous deux états, granuleux et amorphe : l'état granuleux existe toujours le premier, et ce sont les granules qui se fondant en une matière vitrée constituent l'état amorphe. Sous ces deux formes, le tannin peut se dissoudre dans les liquides aqueux, si ceux-ci ont un libre accès près de lui ou si la cellule qui le renfermait s'est détruite ; il se résout alors en corpuscules moléculaires paraissant incolores par eux-mêmes, mais

entourés d'une couche muqueuse colorée quand les liquides contiennent des sels métalliques dissous.

Enfin lorsqu'il se rencontre dans la même cellule de la chlorophylle, du tannin et des cristaux, ces formations sont séparées l'une de l'autre par des enveloppes utriculaires et enfermées l'une dans l'autre.

M Trécul qui s'est livré à de longues recherches sur le tannin des légumineuses et des rosacées a trouvé aussi ce principe dans les cellules du suc propre chez quelques plantes appartenant à d'autres familles (Sambucus, Humulus, Cannabis). On doit en conclure que le tannin est assimilable, tout comme le sucre et l'amidon.

C'est principalement dans le jeune âge que les végétaux astringents sont riches en tannin ; à la longue et à mesure qu'elles s'épaississent les cellules perdent le tannin dont elles étaient pénétrées. La quantité de ce principe varie considérablement aussi suivant les saisons : elle est maxima au printemps à l'époque du mouvement des suc, et minima en hiver ; en prenant la moyenne des analyses qui ont été faites de l'écorce du chêne, on trouve qu'elle renferme 108 parties de tannin au printemps pour 30 parties seulement en hiver.

Le tannin joue un grand rôle en chimie ; c'est surtout dans les manipulations pharmaceutiques que l'on voit ses réactions intervenir à chaque instant. Presque toujours quand on a différentes macérations, infusions ou décoctions végétales à mêler les unes aux autres ou à des dissolutions métalliques, on doit craindre de voir les liqueurs précipiter. C'est qu'en effet le nombre des végétaux dans lesquels se rencontre ce principe est très-considérable ; en les passant en revue on remarque qu'ils appartiennent surtout aux familles des amentacées ou cupulifères, légumineuses, rosacées, polygonées, myrtacées, salicinées, rubiacées, polygalées, térébinthacées, urticées. Pour ne citer que les principaux, ceux qui contiennent une assez forte proportion de tannin, ils constituent presque entièrement les genres qui suivent :

Quercus, betula, fagus (amentacées).

Acacia, plerocarpus (légumineuses).

Rosa, malus, pirus, cerasus, agrimonia, potentilla (rosacées).

Polygonum, rumex, rheum (polygonées).

Myrtus (myrtacées).

Salix, populus (salicinées).

Cinchona, coffea, (rubiacées).

Krameria, rhus, (térébinthacées).

Areca (palmiers).

Fraxinus (jasminées).

Pinus, larix (conifères).

Joignons-y quelques plantes qui n'appartiennent pas aux genres ci-dessus : morus tinctoria, zizyphus rhamnus, coriaria myrtifolia, ulmus campestris, punica granatum, laurus cassia et laurus cinnamomum, Thea chinensis, arbutus uva-ursi, œsculus hippocastanum, chrysophyllum glycyphloeum.

Observons en outre que dans une même famille, ce sont ordinairement les mêmes organes qui renferment le tannin en plus grande abondance : c'est ainsi que ce produit se rencontre particulièrement dans les écorces des amentacées et des salicinées, les sucs laiteux de l'écorce et la moëlle des légumineuses, les fleurs et les fruits des rosacées et des myrtacées, les racines des polygonées et des polygalées, les feuilles des térébinthacées.

Le tannin est le type des astringents végétaux, pourtant ce n'est pas toujours à lui seul que les plantes doivent leur qualité astringente. Dans certains cas, il y est accompagné de ses dérivés, les acides gallique, ellagique, lutéogallique qui se sont formés très-probablement par suite de son oxydation; c'est ce qui a lieu pour la noix de galle, la rose rouge, l'uva-ursi. Les quinquinas renferment un acide tannique particulier (acide quinotannique), lequel fait partie d'un mélange astringent nommé *Rouge cinchonique soluble*. Quelquefois, enfin, le tannin n'existe pas à l'état de liberté dans les végétaux, mais combiné partiellement, soit aux alcalis comme dans l'écorce du chêne où l'on trouve des tannates de potasse, de chaux, de magnésie, soit aux alcaloïdes comme dans le thé qui contient du tannate de caféine.

---

Quelle que soit sa provenance, le tannin jouit toujours des propriétés communes suivantes :

C'est une substance amorphe.

Il communique à la teinture de tournesol la teinte rouge vineux, à la manière des acides faibles.

Placé sur la langue, il en affecte les papilles en développant ce qu'on appelle la *savueur astringente*.

Il précipite complètement la gélatine, et forme avec l'amidon, le gluten, les matières aluminiques et les tissus animaux en général, des composés plus ou moins insolubles et imputrescibles.

Avec les sels de vanadium et de peroxyde de fer, il donne des précipités colorés.

Il décompose les corps facilement réductibles comme le permanganate de potasse, les acides chromique et plombique, les oxydes d'or et d'argent, et brunit en présence des alcalis avec absorption de l'oxygène de l'air.

A ces caractères fondamentaux on peut en ajouter quelques autres moins généraux il est vrai, mais qui s'appliquent à l'immense majorité des matières tannantes :

Ces matières précipitent de leurs dissolutions presque tous les oxydes métalliques; avec l'émétique et les sels solubles d'antimoine on a un précipité blanc, réaction d'une grande sensibilité.

Elles donnent avec tous les alcaloïdes végétaux un précipité ordinairement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et les acides, surtout l'acide acétique.

Elles précipitent beaucoup de résines de leurs dissolutions alcooliques.

Elles épaississent et coagulent le sang.

Le tannin, selon qu'il se trouve à l'état normal dans les plantes ou qu'il y accompagne des productions morbides, comme dans diverses espèces de chênes et de sumacs, offre dans quelques-unes de ses propriétés des différences remarquables. Partant de cette donnée, M. Wagner divise les tannins en deux classes, d'après leur mode d'origine et les caractères spéciaux qui en sont la conséquence.

1° *Le tannin physiologique* ne se dédouble pas sous l'influence des acides étendus ni sous celle de la fermentation. Soumis à l'action de la chaleur, il donne de l'acide oxiphenique  $C^{12}H^6O^4$  et non de l'acide pyrogallique. Il produit avec la gélatine un précipité tout-à-fait imputrescible.

2° *Le tannin pathologique* sous l'influence des acides étendus ainsi que sous celle de la fermentation, se dédouble en acide gallique et en glucose. La chaleur le transforme en acide pyrogallique  $C^{13}H^6O^6$ . Il précipite complètement aussi la gélatine, mais le précipité se putréfie dans l'eau.

Cette ingénieuse classification est exacte puisqu'elle repose sur des faits dont la réalité a été facilement observée, mais elle me paraît insuffisante en ce qu'elle n'établit pas de caractères différentiels entre les nombreuses variétés qui constituent le *tannin physiologique*.

On réunit ordinairement en trois catégories tous les principes rapportés au groupe des tannins, en se basant sur la façon dont ils se comportent avec les dissolutions des sels ferriques :

1° Ceux qui donnent avec ces sels une *coloration bleu noir* : Tannins de la noix de galle ou acide gallotannique, de l'écorce de chêne ou acide quercitannique, du sumac, du bouleau, de la bistorte et de la tormeutille.

2° Ceux qui donnent une *coloration vert-noir* :

Tannins des quinquinas ou acide quinotannique, du cachou ou acide cachoutannique, du café ou acide cafétannique, de la gomme kino, du thé, de la rhubarbe ou acide coccotannique, du jujubier ou acide zizyphotannique, du bois jaune ou acide morintannique, de l'écorce des pins, du marronnier d'Inde, du saule, de l'orme, du hêtre, du frêne, des poiriers ou acide pinitannique, d'un grand nombre de légumineuses et de labiées, de certains rumex et de plusieurs fougères.

3° Ceux enfin qui donnent avec les mêmes sels une *coloration gris-verdâtre* :

Tannins fournis par le ratanhia, l'arnica, l'absinthe, la millefeuille, l'ortie, la verveine, la ronce, le troène, la centaurée, la persicaire, la germandrée, la cascarille, etc., etc.

Une dernière classification des tannins a été établie; elle est toute artificielle et fondée seulement sur les diverses colorations qu'ils peuvent affecter : il ne faudrait donc pas attacher une grande importance à cette division. Le *Leucotannin* est incolore; on peut dire que c'est là l'état normal de l'acide tannique, et si ses congénères offrent parfois

des nuances diverses, il n'est guère douteux que ces nuances ne soient dues à des matières colorantes qui les souillent. Le *Chlorotannin* a la couleur de la chlorophylle : l'*Erythrotannin* fourni par les différentes variétés de cornouillers, et le *Xanthotannin* par certaines berbéridées, sont, ainsi que leurs noms l'indiquent, le premier rouge, le second jaune ; cette dernière coloration est celle qui s'observe le plus rarement.

Parmi tous les tannins, c'est celui de la noix de galle qui a presque toujours exclusivement occupé les recherches des chimistes ; c'est donc aussi le mieux connu : on peut d'ailleurs le considérer comme un véritable type auquel se rapportent tous les autres. Comme il est de beaucoup le plus important au point de vue chimique aussi bien qu'au point de vue pharmaceutique et médical, c'est à son étude que je m'attacherai particulièrement.

---

## DEUXIÈME PARTIE

---

### NOIX DE GALLE ET ACIDE GALLOTANNIQUE.

De toutes les *galles*, c'est-à-dire de toutes les croissances déterminées sur une partie quelconque d'un végétal par la piqûre de différents insectes, la plus abondante, en même temps la plus intéressante à connaître à cause de ses usages, est sans contredit la galle du *Quercus infectoria* (chêne des teinturiers, amentacées) ; c'est elle qui fournit l'acide gallotannique. L'arbrisseau sur lequel elle se développe est élevé de 1 mètre 30 centimètres à 2 mètres, et croît dans toute l'Asie-Mineure, mais principalement le long des côtes de la Méditerranée. Il est habité par un insecte hyménoptère, le *Cynips galliae tinctoriae*, dont la femelle est munie d'une tarière très-fine, disposée en gouttière et logée sous l'anus entre deux lames ciliées qui lui servent en quelque sorte de fourreau. Cette tarière, roulée en spirale à sa base,



figure à son sommet un faisceau formé de trois branches filiformes dont la médiane est la plus longue; l'animal s'en sert pour piquer les jeunes bourgeons au printemps, à l'époque où les sucs y circulent avec le plus d'activité, et pour y introduire ses œufs, en même temps sans doute qu'une gouttelette d'un venin spécial. L'action de ce venin jointe à la présence de l'œuf détermine bientôt l'affluence des sucs dans la partie blessée; ils s'y concrètent et finissent par produire un corps à peu près sphérique ne retenant plus de sa forme primitive que des aspérités dues aux extrémités des écailles soudées. Au bout de trois mois environ, l'œuf éclot, puis l'insecte, après avoir subi toutes ses métamorphoses dans l'intérieur de la galle, la perce et s'envole.

Les galles sont désignées sous le nom de *galles noires* ou de *galles blanches* suivant qu'elles ont été ou non récoltées avant la sortie du cynips. La galle noire est noir-verdâtre, compacte; c'est de beaucoup la plus astringente; la galle blanche est légère, plus pâle; elle renferme beaucoup moins de tannin et se reconnaît d'ailleurs au trou rond dont elle est toujours percée.

Comme les galles sont parfois falsifiées, on peut les essayer par plusieurs traitements successifs à l'éther hydraté qui dissoudra tout le tannin, ou doser celui-ci en employant un des procédés indiqués plus loin. Les deux sortes de galles les plus estimées pour les usages pharmaceutiques sont en premier lieu la *galle verte d'Alep*, puis celle de *Smyrne*.

La *galle d'Alep* ou *galle épineuse* qui nous vient principalement de la Syrie est vert-noirâtre ou jaunâtre, de la grosseur d'une cerise, très-pesante et offrant à sa surface des aspérités résultant des écailles du bourgeon modifié, qui se sont soudées à leurs extrémités; elle renferme pour 100 parties, suivant M. Soubeyran :

Acide gallotannique, environ 65. — Acides galliques, ellagique, lutéogallique, 4. — Chlorophylle et huile volatile, 0,70. — Matière extractive, 2,50. — Gomme, 2,50. — Amidon, 2. — Cellulose, 10,50. — Sucre incristallisable et albumine, puis gallaté de potassé et de chaux, 1,30. — Eau, 11,50.

Berzélius admet en outre dans cette galle l'existence d'une petite quantité d'acide pectique associé au tannin.

Le principe colorant jaune est, comme l'acide ellagique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; M. Guibourt lui a donné le nom d'*acide lutéogallique*.

La *galle de Smyrne* appelée souvent dans le commerce galle d'Alep et parfois confondue avec la précédente bien qu'elle contienne moins de tannin, est un peu plus grosse, plus légère, moins colorée.

A la suite de ces deux espèces les plus estimées, Réaumur et les auteurs qui ont étudié ces produits en décrivent un certain nombre d'autres :

La *galle couronnée d'Alep* qui, ainsi que les deux premières, est récoltée sur le *quercus infectoria*, mais qui semble avoir pris naissance sur les bourgeons terminaux à peine développés. Elle est de la grosseur d'un pois, pédicellée et munie supérieurement d'un rang de tubercules disposés en cercle.

Les espèces suivantes ne se développent plus seulement sur les bourgeons des différentes variétés de chênes, mais sur toutes les parties tendres, cupule du fruit, feuille, pétiole et jeunes rameaux ; *Galle ronde de l'Yeuse* ou *Galle de France* qui vient dans le Midi de la France et nord de l'Italie sur le *Quercus ilex* ; elle est légère, ordinairement ridée à la surface, parfaitement sphérique, gris verdâtre ; son diamètre est d'environ 2 centimètres.

*Galle ronde de chêne rouvre* qui croît sur les jeunes rameaux du *Quercus robur* dans tous les environs de Paris, et près de Bordeaux sur le chêne tauzin (*Quercus Pyrenaïca*). On en compte presque toujours plusieurs rapprochées à l'extrémité des rameaux ; elle est tout à fait sphérique, lisse, rougeâtre, légère et spongieuse ; son diamètre varie entre 1 centimètre 5 et 2 centimètres. Sa cavité centrale est tantôt unique, tantôt formée de trois ou quatre loges dont chacune contenait un insecte.

*Gallon de Hongrie ou de Piémont*. — Très-irrégulière, ligneuse, elle est due au développement anormal de la cupule du gland après la fécondation de l'ovaire ; on la trouve sur le *Quercus robur*.

*Galle corniculée*. — Ligneuse et comme formée d'un plus ou moins

grand nombre de cornes réunies par leurs bases et percées chacune d'un trou.

**Galle en artichaut.** Elle ressemble à un cône de houblon et se trouve assez communément en France sur le quercus robur. M. Guibourt l'attribue au développement anormal de l'involucre de la fleur femelle avant la fécondation; de son côté, M. Lacaze-Duthiers prétend qu'elle est due à la piqure d'un bourgeon dont les écailles et la base se sont considérablement hypertrophiées, d'où la forme en artichaut.

**Pomme de chêne,** dont on compte plusieurs espèces offrant comme caractères communs une grosseur remarquable approchant de celle d'une pomme ordinaire; une seule cavité centrale au milieu d'un tissu spongieux; un court pédoncule et une couronne de pointes vers la partie supérieure. Cette galle, la plus volumineuse de toutes les galles de chêne, se rencontre dans les Landes et dans les Pyrénées sur le quercus pyrenaica, et en Angleterre sur le quercus pedunculata.

Mentionnons encore la *galle d'Istrie* et la *galle en grain de groseille*, cette dernière assez abondante dans toute la France sur les feuilles de nos chênes; elles sont toutes deux à peine employées.

Enfin il existe quelques sortes de galles astringentes dues à la piqure non plus des cynips mais de certains *Aphis* (pucerons) sur différents arbres de l'Orient et de la Chine. Elles sont très riches en tannin, et comme telles fort employées par les habitants de ces contrées en thérapeutique et dans les arts; leur usage s'est même introduit en Europe depuis plusieurs années. On en connaît surtout deux sortes.

La *Galle de Chine* produite par l'*Aphis chinensis* sur les feuilles du distylium racemosum (hamamélidées) qui croît au Japon; elle est grisâtre, veloutée, irrégulièrement oblongue et garnie de protubérances; sa cavité intérieure est grande, à parois minces, dures et résineuses.

La *Galle du Pistacier*, récoltée en Orient sur divers arbres, du genre pistacia (térébinthacées) et déterminée par la piqure de l'*Aphis Pistaciae*, présente la forme d'une silique recourbée à la base; sa couleur est rouge, son odeur térébinthacée. Elle n'offre non plus qu'une grande cavité intérieure à parois minces et translucides; on la connaît aussi sous le nom de *Caroube de Judée*.

Les *Bédégars* qui faisaient autrefois partie de la matière médicale, et qu'on employait comme lithontriptiques et anthelminthiques, sont des excroissances sphériques ou ovoïdes, de saveur astringente, couverts de filaments chevelus. Le plus connu, se récoltait sur l'églantier (*rosa canina*); il résulte de la piqûre du cynips rosæ sur les folioles de la plante.

M. Lacaze-Duthiers a étudié la structure des galles et les a trouvées composées de sept couches concentriques de tissus différents, qui sont en allant de l'extérieur vers l'intérieur :

1<sup>o</sup> Epiderme formé de cellules aplaties à parois épaisses.

2<sup>o</sup> Couche sous-épidermique à cellules polyédriques d'une couleur verte due à la chlorophylle et à l'huile volatile qu'elles renferment.

3<sup>o</sup> et 4<sup>o</sup> Parenchyme à cellules ponctuées, comprenant deux couches, une externe, spongieuse; paraissant blanche à cause de l'air interposé; l'autre interne, dure.

5<sup>o</sup> Vaisseaux constituant une sorte de cône dont le sommet correspond au hile de la galle et la base au pourtour du noyau central.

6<sup>o</sup> Couche protectrice, blanchâtre dont les cellules sont très serrées et très épaisses. M. Lacaze-Duthiers lui a donné ce nom probablement parce qu'elle entoure la larve du cynips qu'elle protège ainsi contre l'action du tannin contenu dans toutes les couches extérieures.

7<sup>o</sup> Couche alimentaire occupant le centre de la galle, et dont l'épaisseur est proportionnelle au développement de la larve; les cellules qui la composent sont polyédriques, molles et remplies d'amidon. C'est en effet dans cette couche enveloppant directement l'insecte que M. Guibourg a trouvé de l'amidon; la présence de cette matière avait jusque là échappé aux chimistes qui ont analysé la noix de galle. L'amidon qui n'existe pas en quantité appréciable dans le bourgeon de chêne s'y forme donc après l'introduction de l'œuf et vient s'amasser autour de la larve du cynips pour lui servir de nourriture.

On a longtemps préparé le tannin de la noix de galle en versant de l'eau de chaux dans une décoction aqueuse de galles et décomposant

par l'acide azotique le tannate de chaux formé; après filtration l'on obtenait une poudre noire constituée par du tannin très impur. Un autre procédé analogue indiqué par Proust, consistait à traiter par le carbonate d'ammoniaque l'infusion de noix de galle; la dernière partie de l'opération s'effectuait comme dans le cas précédent.

On conçoit que le tannin obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes soit toujours souillé d'une quantité considérable de matières colorantes, et qu'en outre il subisse pendant la préparation une altération plus ou moins profonde.

Le mode de préparation donné par M. Pelouze permet d'extraire directement le tannin sans avoir recours à aucune décomposition; il est fondé sur la solubilité du tannin dans l'éther du commerce, lequel contient toujours à peu près 10 pour cent d'eau.

On se sert pour cette opération de l'appareil à déplacement de Robtquet. L'allonge incomplètement fermée à la partie inférieure est remplie à moitié avec de la noix de galle pulvérisée; on comprime légèrement la poudre; puis après avoir versé dessus de l'éther hydrique ordinaire on place cette allonge sur une carafe et l'appareil est abandonné à lui-même. Au bout de vingt-quatre heures, le liquide écoulé dans la carafe s'est partagé en deux, rarement en trois couches: la couche inférieure est une solution aqueuse et très-concentrée de tannin, la supérieure qui en renferme très-peu est légère et constituée par de l'éther presque pur; quant à la couche intermédiaire que l'on observe quelquefois, c'est, suivant M. Strecker, de l'eau saturée d'éther et tenant en dissolution une petite quantité de tannin. (Si, comme cela arrive quelquefois, la liqueur éthérée ne déposait que très-peu de matière sirupeuse, il faudrait ajouter un peu d'eau; aussitôt le tannin s'hydratant se séparerait.) On ajoute de l'éther tant qu'on augmente aux dépens des deux autres la couche inférieure, ordinairement colorée en brun-jaunâtre, puis les liqueurs étant versées dans un entonnoir dont le bec est bouché, lorsqu'elles se sont de nouveau séparées on laisse écouler dans une assiette le liquide le plus dense: après l'avoir lavé à l'éther pur, à plusieurs reprises, on le dessèche à l'étuve. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'éther, puis des vapeurs d'eau; la masse visqueuse se trouve

ainsi soulevée, elle finit par occuper un grand volume et par donner une matière amorphe un peu jaunâtre, boursoufflée, légère et d'une odeur éthérée. Je ne décrirai pas l'appareil imaginé par M. Maumené pour substituer la distillation à la méthode de déplacement dans la préparation du tannin : en deux mois l'éther est vaporisé par la chaleur, ses vapeurs condensées retombent sur la noix de galle ; le liquide chargé de tannin passe dans le récipient inférieur pour distiller de nouveau, et ainsi de suite. Il est clair qu'une pareille opération comparée à la précédente, réalise une économie de temps et aussi une économie de véhicule, le même éther pouvant être distillé jusqu'à épuisement complet de la noix de galle.

M. Guibourt a reconnu que la poudre de noix de galle au contact de l'éther même anhydre forme une combinaison épaisse, d'une si grande viscosité qu'elle ne peut s'écouler, et qu'une addition d'éther hydraté ne rend pas la masse plus soluble. Après plusieurs essais il s'en est tenu au mélange de 20 parties d'éther pur et une partie d'alcool à 69 degrés centésimaux, comme étant le plus avantageux et fournissant la dissolution éthérée de tannin la plus pesante et la plus considérable. Lorsqu'on extrait le tannin de la noix de galle avec ce mélange (Rapport annuel sur les progrès de la chimie. — Berzélius, 1845.) et qu'ensuite on traite la dissolution éthérée par de l'alcool rectifié, on obtient une liqueur jaune foncé qui, par l'addition d'un volume égal d'éther, produit un faible précipité jaune et brillant : ce précipité renferme deux acides, l'un déjà nommé *acide ellagique* qui lui donne l'aspect cristallisé ; à l'aide du microscope on aperçoit entre ces cristaux une masse jaune, amorphe, que M. Guibourt a reconnu être un nouvel acide et qu'il a appelé *acide lutéogallique*.

Le procédé d'extraction du tannin par M. Pelouze a subi quelques autres modifications encore. Si pour préparer ce produit en grand on remplace la lixiviation par l'expression comme l'a proposé M. Leconet, l'opération devient plus simple et le rendement plus considérable. Dans la manipulation indiquée par M. Dominé, (Journal de Pharmacie, 1844,) on fait intervenir une certaine quantité d'eau qui facilite la

séparation du tannin. La poudre de noix de galle est abandonnée à l'humidité pendant plusieurs jours dans un vase à large ouverture; après y avoir ensuite ajouté suffisamment d'éther pour en faire une pâte molle, on bouche le flacon; au bout de vingt-quatre heures de contact on fait avec la matière enveloppée dans un morceau de toile forte une sorte de gâteau qu'on porte à la presse; il s'en écoule un liquide de la consistance du miel. Le résidu est soumis à un second traitement par un mélange de 100 parties d'éther à 76° et 6 parties d'eau; on réunit les deux liqueurs sirupeuses obtenues et au moyen d'un pinceau on les étend sur des plaques de cuivre ou de fer blanc que l'on porte dans une étuve chauffée à 45°; le tannin s'en détache bientôt en pellicules légères et presque incolores. 100 parties de noix de galle fournissent ainsi environ 50 parties de tannin; M. Mohr (Annal der Chemie und Pharm 1861) a même réussi en employant volumes égaux d'alcool et d'éther, à retirer des noix de galle par ce procédé, jusqu'à 72,24 pour cent d'acide tannique.

Le tannin obtenu par expression est moins pur que celui donné par le procédé Pelouze; il contient en effet plus de chlorophylle et d'huile essentielle; on y trouve en outre des acides gallique et ellagique. Pour le purifier, il faut le mêler à parties égales d'eau et d'éther exempt d'alcool; après agitation la matière se sépare en trois couches, la plus inférieure contient le tannin pur que l'on dessèche ainsi qu'il a déjà été dit.

On attribue à l'acide gallotannique la formule  $C^{54}H^{22}O^{34}$ ; il est solide, sans odeur, à peu près incolore quand il est bien pur; sa saveur se révèle par une forte astringence qui semble rétrécir l'étendue de la cavité buccale, mais sans amertume. Il est amorphe, par conséquent presque impossible à obtenir chimiquement pur, et se présente sous la forme d'une masse vitreuse très-légère, un peu jaunâtre; cette masse après avoir été concassée offre l'aspect de lames cristallines bien qu'en réalité elle ne soit pas cristallisée.

Lorsqu'il est sec, l'air n'a sur lui aucune action altérante, aussi peut-il se conserver indéfiniment réduit en poudre.

Le tannin est très-soluble dans l'eau, moins dans l'alcool qui le dissout

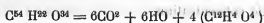
d'autant mieux qu'il est plus dilué; les expériences de M. Pelouze avaient montré que son insolubilité est absolue dans l'éther anhydre, et cette insolubilité niée ensuite par quelques chimistes fut établie de nouveau par M. Bolley, qui fit voir que le tannin sec ne se liquéfie dans l'éther, qu'à la condition de s'y trouver en présence d'un peu d'eau; il se prend dans ce cas en flocons grumeux et si la quantité d'eau est un peu plus considérable, en un liquide sirupeux. On peut utiliser cette réaction pour constater la présence de l'eau dans l'éther; ce procédé est même à mon avis plus rapide et plus exact que l'évaluation de la densité du liquide, laquelle doit être rapportée à la température de 15°. Le tannin est insoluble dans les huiles fixes et dans les huiles essentielles; il se dissout dans l'acide acétique, l'ammoniaque et l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique l'oxyde en lui faisant subir la même transformation qu'à la plupart des matières organiques c'est-à-dire qu'il le change en acide oxalique.

M. Stenhouse essaya le premier l'action de la chaleur sur la dissolution brun-jaunâtre faite à froid du tannin dans l'acide sulfurique concentré et chauffée; cette dissolution se colore en rouge, puis en noir et dégage de l'acide sulfureux; il y a donc encore là, oxydation. Le même chimiste cherchant à établir d'une manière positive les propriétés qui distinguent l'acide gallotannique de ses congénères les autres tannins, (Rapport annuel sur les progrès de la chimie, Berzélius, 1848), parvint à lui assigner les deux caractères suivants : 1° Il se convertit par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu en acide gallique qui se dissout et cristallise dans la solution bouillante filtrée, (réaction déjà observée par Liebig), et en deux substances noir-brun ressemblant à l'acide humique et dont l'une seulement se dissout dans l'alcool bouillant; cette dernière a été nommée *acide mélangallique*. 2° Il produit de l'acide pyrogallique par la distillation sèche entre 210 et 215 degrés, ce qui indique évidemment une métamorphose préalable en acide gallique sous l'influence de la chaleur; le résidu de l'opération est noir et constitué par de l'*acide métagallique ou gallumique*, lequel ne diffère de l'acide pyrogallique que par deux équivalents d'eau en moins.

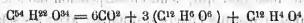


Les autres tannins ne jouissent pas de ces propriétés, et d'après M. Stenhouse, si à la distillation sèche ils produisent parfois un sublimé offrant les réactions particulières de l'acide pyrogallique, c'est qu'ils étaient mélangés d'acide gallique que l'on aurait dû séparer avant de faire l'épreuve.

Mais suivant M. Strecker, (Annales de chimie et de physique, 3<sup>m</sup>e série, 1854), pour donner de l'acide pyrogallique sous l'influence de la chaleur il n'est pas nécessaire que le tannin contienne de l'acide gallique, ni qu'il se transforme partiellement tout d'abord en cet acide : les produits que donne le tannin dans cette circonstance ne diffèrent pas de ceux que fournit l'acide gallique lui-même et sont : l'eau, l'acide carbonique, les acides pyrogallique et métagallique. Voici comment ils prennent naissance :



Acide métagallique.



Acide pyrogallique. Acide métagallique.

L'eau est le meilleur dissolvant du tannin ; c'est cette solution que l'on emploie le plus souvent en chimie comme dans les opérations pharmaceutiques : elle colore le tournesol en rouge vineux, précipite le gluten et toutes les matières albuminoïdes ; mais c'est principalement par la gélatine et les peaux animales que le tannin de cette solution est entièrement absorbé. Il se forme une combinaison blanche, insoluble, d'acide gallotannique et de substance animale, et au bout d'un certain temps l'eau ne retient plus la moindre trace de matière astringente ; on peut ainsi en pesant la peau avant et après l'absorption, déterminer la richesse de la dissolution en tannin. Le précité obtenu, n'est pas impure, le tannin de la noix de galle ne pourrait donc pas être employé pour tanner les peaux.

Ce précipité se dissout surtout à chaud dans un excès de solution gélatineuse, mais en présence d'un excès de tannin il se transforme en une matière brune et élastique (Soubeyran) ; ces dernières propriétés

qui s'appliquent également au tannin de l'écorce de chêne, ont à considérer une grande importance aux yeux du tanneur. Je ne décrirai pas l'opération industrielle du tannage pratiquée dès les temps les plus anciens et à laquelle d'heureuses modifications ont été apportées par Vauquelin et plus récemment par M. Turnbull ; le but que l'on se propose dans cette fabrication est de saturer par le tannin la gélatine existant dans les peaux épilées, et d'obtenir ainsi un tannate de gélatine qui remplisse les cellules du tissu de manière à fournir un cuir solide, imputrescible et imperméable à l'eau ; il faut donc si l'on veut assurer au cuir une certaine flexibilité avant même de le soumettre au corroyage, faire en sorte que pour la macération effectuée dans les fosses les matières animales emportent sur le tannin de l'infusion d'écorce de chêne, infusion dont il est du reste très-facile de connaître approximativement le degré de concentration.

La dissolution d'acide gallotannique donne avec les sels de peroxyde de fer un précipité bleu noir qui, tenu en suspension dans le liquide par un peu de gomme, constitue l'encre ordinaire ; avec les sels à base de protoxyde, en dissolution étendue, il n'y a aucune réaction, mais si cette dissolution est très-concentrée on obtient un précipité blanc-verdâtre. Il va sans dire que ce précipité passerait immédiatement au bleu noir, par l'addition dans le liquide de certains corps oxydants ; remarquons toutefois que, pour opérer une pareille transformation, le choix de ces derniers n'est pas indifférent, car si l'on employait l'acide azotique, le tannate de fer passerait à l'état d'oxalate soluble et le précipité disparaîtrait ; avec l'eau de chlore, la liqueur au lieu de se foncer serait décolorée, car le chlore humide décompose rapidement le tannin.

L'acide gallotannique précipite la plupart des sels métalliques, en s'unissant avec leurs bases, ce qui, d'après les lois de Berthollet, revient à dire que tous les tannates sont plus ou moins insolubles ; les précipités ainsi formés ont souvent des couleurs caractéristiques pour chaque métal en dissolution : cependant c'est la teinte brune ou vert-olive qui domine, mais la différence des nuances est presque toujours appréciable lorsqu'on les observe attentivement ; aussi le tannin est-il souvent employé comme réactif dans les laboratoires.

L'émétique et les sels solubles d'antimoine donnent avec lui un précipité blanc tout-à-fait insoluble dans l'eau.

La dissolution de tannin ne décompose pas les acides organiques, mais elle donne, avec certains acides minéraux concentrés, les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, arsénique, borique, des précipités blancs insolubles dans un excès d'acide et qui se dissolvent dans l'eau. Ces précipités ont été longtemps considérés comme des combinaisons dans lesquelles le tannin jouerait le rôle de base, mais M. Strecker a démontré qu'ils sont produits uniquement par le tannin qui, étant moins soluble dans les liquides acides que dans l'eau pure, se dépose de sa dissolution quand on y ajoute un acide énergique.

L'acide gallotannique décompose les carbonates alcalins avec effervescence; les tannates ainsi formés s'altèrent bientôt au contact de l'air, surtout en présence d'un excès d'alcali, et leurs solutions prennent une teinte rouge par suite de la formation d'un acide particulier auquel M. Buckner a donné le nom d'*acide tannoxylique*. Cette réaction du tannin avec les carbonates a lieu évidemment aussi en présence des bases alcalines; si l'on mélange à froid une solution concentrée de potasse avec une solution de tannin, l'*acide tannoxylique* prend naissance; il est à peu près certain que c'est cet acide qui se forme encore lorsqu'on soumet l'acide gallique à la même réaction.

A chaud et à l'abri du contact de l'air, le tannin en présence d'une dissolution concentrée de potasse donne de l'acide gallique. MM. Buckner et Chevreul ayant modifié les conditions de cette expérience et fait intervenir l'oxygène de l'air, reconnurent alors qu'une partie de l'acide gallique produit se convertit en un corps ayant pour formule  $C^{14} H^6 O^7$ , et qu'ils ont nommé *acide tannomélanique*.

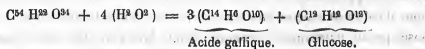
Ainsi, chaque fois qu'une dissolution de tannin est en contact avec la potasse ou les alcalis, il y a production d'acide gallique, et nous avons vu que les acides dilués bouillants opèrent la même transformation. Il est un troisième cas beaucoup plus général dans lequel ce composé prend naissance : comme l'ont fait voir les expériences de MM. Pelouze et Robiquet, la dissolution de tannin exposée à l'air se convertit lentement en acide gallique et dégage un volume d'acide

carbonique égal au volume d'oxygène qu'elle a absorbé. MM. Laroque et Wackenroder (Rapport annuel sur les progrès de la Chimie.— Berzélius, 1843), répétèrent ces expériences avec la décoction de noix de galle; ils crurent reconnaître que cette métamorphose ressemblait à une véritable fermentation, et qu'elle était déterminée par une matière fermentescible contenue dans la noix de galle. L'existence d'une pareille matière semble manifeste, car les noix de galle traitées préalablement par l'éther pour en retirer tout l'acide tannique, provoquent la fermentation du sucre de raisin; de plus certains corps, le sublimé corrosif entr'autres, empêchent presque totalement la décomposition du tannin.

A dater de cette époque, on sut que l'acide gallique provient incontestablement de la transformation du tannin au contact de l'air; on attribua tour-à-tour cette métamorphose à une oxydation lente et à l'action d'un ferment soluble préexistant, comme les observations que je viens de citer semblaient l'établir; on ne fut pas non plus d'accord sur tous les produits qui en résultent, et où les uns nièrent les autres admettent la formation du sucre.

En 1851, M. Strecker découvrit que le tannin abandonné à l'air, en présence de l'eau se dédouble spontanément en acide gallique et en glucose, et les travaux qu'il entreprit à ce sujet ne laissèrent plus aucun doute sur la production de ce dernier corps. Le glucose ainsi formé paraît identique avec le glucose ordinaire, mais on ne peut pas longtemps constater sa présence dans la liqueur, parce qu'il se transforme rapidement en acide carbonique et en alcool: déjà Braconnot avait reconnu la production de l'alcool dans la fermentation qu'éprouvent les noix de galle humectées et mises en contact avec la levûre de bière.

Le tannin lorsqu'il se transforme en acide gallique engendre donc du sucre en s'associant les éléments de l'eau, réaction dont rend compte l'équation :



l'acide gallique cristallise dans la liqueur. Après une série d'expé-

riences faites en vue de déterminer la quantité de glucose que fournissent ainsi 100 parties de tannin, on a trouvé que cette quantité varie de 15 à 22 parties.

Le dédoublement qui s'effectue spontanément au contact de l'air s'opère de la manière la plus nette et la plus rapide en faisant bouillir le tannin de la noix de galle avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendus.

C'est sans doute ce résultat qui a conduit M. Buignet à émettre l'opinion que le tannin pourrait bien par sa décomposition fournir le sucre qui se forme pendant la maturation dans les fruits ; le tannin des fruits verts est en effet placé dans les conditions les plus favorables pour donner naissance à du glucose, puisqu'il y trouve en abondance de l'eau et des acides faibles. Ce qui vient encore à l'appui de cette opinion, c'est l'énorme différence que l'on observe entre les quantités de tannin que contiennent les mêmes fruits au printemps et aux approches de l'automne, de sorte qu'on ne peut guère attribuer la diminution du tannin à l'époque de la maturité qu'à la présence du sucre qui s'est formé à ses dépens.

Un fait aussi important que celui signalé par M. Strecker et désormais acquis d'une manière irréfutable ne pouvait manquer d'appeler l'attention des chimistes : la grande analogie de ces transformations avec celles que l'on observe dans les diverses fermentations étudiées jusqu'alors fit donner au phénomène constituant le dédoublement du tannin un acide gallique et glucose, le nom de *Fermentation gallique*, et le tannin de la noix de galle comme celui de l'écorce de chêne fut dès lors rangé par presque tous les auteurs parmi les glucosides.

Pour les autres tannins on n'a pas encore réussi à opérer la même transformation, mais il est permis de rattacher tous ces corps aux glucosides dont ils se rapprochent en tous cas par leur complication moléculaire (M. Wurtz). Un certain nombre de chimistes refusent néanmoins au tannin toute nature glucoside et pensent que si dans sa conversion en acide gallique du glucose apparaît, on doit l'attribuer non pas au tannin mais à des substances accidentelles qui l'accompagnent.

Sans être aussi formellement en désaccord avec les faits que semblent

établir les produits de la fermentation gallique, M. Hlasiwetz (Bulletin de la Société chimique de Paris, 1868), ne pense pas qu'il faille considérer les tannins comme de véritables glucosides parce que ces derniers sont cristallisables tandis que les tannins sont amorphes, que les tannins se dédoublent bien plus lentement et que leur dédoublement est accompagné de la formation de produits accessoires, acides glucique, apoglucique, etc. Selon lui, les tannins sont peut-être des composés parallèles aux glucosides, mais renfermant de la dextrine ou des principes gommeux à la place du sucre ; peut-être quelques-uns renferment-ils de la mannite.

D'après M. Wétherill qui s'appuie sur les phénomènes observés par MM. Laroque et Wackenroder dans la transformation du tannin en acide gallique par les ferments, transformation pouvant s'effectuer sans dégagement appréciable de gaz, le tannin n'est qu'un isomère de l'acide gallique séché à 100 degrés et se transforme en cet acide par une simple fixation des éléments de l'eau.

M. Læwe ayant pu réaliser l'opération inverse, c'est-à-dire convertir de l'acide gallique en tannin, a été amené à douter que celui-ci fût un glucoside, et il ne considère plus l'acide gallique comme un de ses dérivés. Selon lui (Bulletin de la société chimique de Paris, — 1868), le tannin de la noix de galle est un produit d'oxydation de l'acide gallique. On sait un effet que l'acide gallique additionné de nitrate d'argent se trouble et laisse bientôt déposer de l'argent métallique : lorsqu'on agite vivement le mélange des deux solutions, il s'en sépare une poudre cristalline blanche qui noircit rapidement même dans l'obscurité ; (c'est là probablement l'acide tannomélanique de M. Buckner et Chevreul) ; la liqueur filtrée est jaune foncé, elle laisse déposer par évaporation un résidu gélatineux dont l'apparence est la même que celle des résidus de l'extrait aqueux d'écorce de chêne et de sumac, seulement ce résidu renferme encore beaucoup d'acide gallique ayant échappé à l'oxydation. Pour rendre celle-ci plus complète, M. Læwe fait agir le nitrate d'argent sur le gallate de baryte ; au bout de vingt-quatre heures il sépare l'argent réduit, et par l'addition de chlorure de baryum dans la liqueur, il la débarrasse du nitrate d'argent en excès ; après l'avoir filtrée il y

verse de l'acétate de plomb, puis le précipité obtenu est lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur fournit par évaporation un résidu fortement coloré, glutineux à chaud, cassant à froid, très soluble dans l'eau et présentant tous les caractères de l'acide gallotannique, précipitation de la gélatine, des dissolutions métalliques, des alcaloïdes, etc., de sorte que l'auteur est conduit à regarder ce produit d'oxydation comme identique avec le tannin naturel.

Quoiqu'il en soit, et quelque rang que l'on doive un jour définitivement assigner au tannin parmi les composés organiques, l'étude du phénomène de la fermentation gallique par M. Strecker nous fait bien connaître les principales circonstances dans lesquelles il s'effectue et les produits de décomposition auxquels il donne lieu, mais sans nous en montrer les conditions essentielles ni le mécanisme. Cette lacune a été récemment comblée; les travaux de M. Ph. Van Tieghem (Comptes rendus hebdom. des séances de l'Académie des sciences, 1867) établissent en résumé que :

- 1° Le tannin ne se transforme pas à l'abri de l'air;
- 2° Il ne se transforme pas non plus au seul contact de l'air;
- 3° Pour que la transformation ait lieu il faut et il suffit qu'un mycelium de mucédinée se développe dans sa dissolution.

M. Van Tieghem a reconnu que deux champignons, le *Penicillium glaucum* et un *asparagillus* qu'il appelle *Asparagillus niger* apparaissent naturellement dans la dissolution de tannin abandonnée à l'air toutes les fois qu'il s'y forme de l'acide gallique : ainsi c'est l'air qui apporte au tannin les deux principes dont l'action commune est nécessaire à sa destruction, les spores des mucédinées et l'oxygène ; il est à la fois véhicule et aliment. Il ne saurait donc être question de ferment soluble d'aucune sorte ni préexistant dans la noix de galle, ni contemporain de la vie du mycelium, ni postérieur à sa destruction ; c'est la nutrition seule de la plante qui provoque le dédoublement. On doit en conclure que le phénomène de la fermentation gallique rentre sous l'énoncé général des fermentations proprement dites telles que les travaux de M. Pasteur les ont fait connaître, avec cette différence que dans celles-ci le ferment prend à la substance fermentescible l'oxygène qui lui est né-

cessaire ce qui produit le dédoublement, tandis que dans le phénomène dont nous nous occupons le ferment a besoin pour vivre de l'oxygène de l'air, et ce n'est point l'oxygène mais l'aliment hydrocarboné ou le sucre que le tannin lui abandonne.

L'acide gallotannique est tribasique; il renferme trois molécules d'eau pouvant être remplacées par une base, de sorte que la composition des tannates neutres est représentée par la formule  $3(MO), C^{84}H^{49}O^{51}$ . On a pu fixer cette capacité de saturation en analysant un certain nombre de tannates, notamment le tannate de plomb obtenu par le contact du tannin avec un excès d'oxyde de plomb.

Dans la noix de galle le tannin est toujours accompagné d'acide gallique : ces deux composés interviennent donc ensemble dans un grand nombre de réactions, mais bien qu'ils aient quelques propriétés communes, on les distingue facilement l'un de l'autre :

Comme le tannin l'acide gallique précipite presque toutes les dissolutions métalliques, n'agit pas sur les sels de protoxyde de fer et donne avec ceux de peroxyde une coloration bleu-noir très-intense, mais il est cristallisé ainsi que les gallates tandis que le tannin et ses sels sont généralement amorphes ; l'acide gallique ne précipite pas les alcaloïdes ni la gélatine, et n'occasionne qu'au bout d'un certain temps un léger trouble dans la dissolution d'émétique. En outre, tandis que le tannin forme des flocons de couleur rouge orange dans les dissolutions de titane, l'acide gallique y produit à peine une teinte jaunâtre.

La propriété que possède le tannin de précipiter les sels à bases organiques lui a valu l'un de ses emplois en chimie les plus importants. M. Pelouze avait déjà indiqué que l'infusion de noix de galle forme des précipités presque insolubles avec la quinine, la cinchonine, la morphine, la codéine la narcotine, la strychnine et la brucine. On devait tout naturellement songer à utiliser cette réaction pour l'extraction des alcaloïdes et même pour le dosage d'un certain nombre d'entr'eux dans les différents organes végétaux qui en renferment : M. Ossian Henry a atteint ce double but et publié à ce sujet (*Journal de pharmacie* — 1835.) ses travaux dont voici l'exposé :



La propriété signalée par Pelouze s'étend à tous les autres alcaloïdes sans exception et la précipitation n'est pas due à l'acide gallique mais bien au tannin, l'acide gallique très-pur ne donne aucun précipité. Les expériences de M. Ossian Henry le conduisirent à trouver un moyen de déterminer rigoureusement par un procédé comparable à l'alcalimétrie, les quantités de quinine et de cinchonine contenues dans les écorces de quinquinas. Ce procédé fondé sur la presque insolubilité dans l'eau froide des tannates de quinine et de cinchonine, consiste à verser dans une liqueur à peu près exempte de chaux et de magnésie et renfermant les alcalis des quinquinas isolés de la matière colorante rouge, une solution titrée de tannin pur placée dans l'éprouvette graduée de Descroizilles; 100 grammes de quinine ou de cinchonine exigent pour être saturés, 250 gr. 63 ou 268 gr. 18 de tannin.

Les sels formés par le tannin avec les bases organiques sont généralement acides: M. O. Henry les nomme bitannates et se sert de leur insolubilité pour extraire des végétaux les principaux alcaloïdes connus qu'on n'en séparerait auparavant que par des moyens difficiles et compliqués. Le tannin a sur les alcalis ordinairement employés à cet usage tels que l'ammoniaque, la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'avantage de donner avec les alcaloïdes des composés presque entièrement insolubles dans l'eau froide, ce qui permet de concentrer de suite sous un volume convenable dans le précipité, l'alcaloïde cherché, et ce qui n'arriverait pas toujours quand on isole par le procédé ordinaire au moyen de l'alcool, l'alcaloïde du précipité formé. La méthode en question, qui a été surtout employée à l'extraction de la quinine, cinchonine, strychnine, brucine, codéine, atropine, aconitine, caféine, consiste à traiter la poudre de la substance végétale par l'eau tiède aiguisée d'acide sulfurique: après expression, la liqueur est neutralisée par un alcali, puis on y verse jusqu'à cessation de précipité une infusion concentrée de noix de galle. Le précipité est recueilli, lavé à l'eau froide, égoutté et mélangé à de la chaux éteinte en léger excès; le mélange d'abord vert-bleuâtre prend bientôt une couleur brune; après l'avoir séché on le traite à chaud par l'alcool ou l'éther qui, laissant intact le tannate calcaire, dissout l'alcaloïde. On n'a plus qu'à évaporer à siccité dans le vide cette dissolution.

Pour terminer l'histoire de l'acide gallotannique, je passerai en revue les principales méthodes proposées afin de doser ce produit et son congénère l'acide quercitannique dans les noix de galles et l'écorce de chêne. En raison de la presque insolubilité des composés que forme le tannin avec beaucoup de corps tant minéraux qu'organiques, on doit s'attendre à ce qu'un grand nombre de procédés aient été mis en usage pour atteindre ce but ; c'est effectivement ce qui a eu lieu, aussi ne parlerai-je que de ceux qui me paraissent capables de fournir des résultats à peu près exacts. Ici comme dans toute analyse quantitative les méthodes auxquelles on a recours sont de deux sortes suivant que l'on détermine directement par précipitation les quantités pondérales de tannin contenues dans les matières à examiner, ou bien que par l'emploi de liqueurs titrées on déduise ces quantités du volume du réactif qu'il a fallu employer.

**DOSAGES DIRECTS.** — La méthode qui la première a été mise en pratique consiste à absorber le tannin par une solution de gélatine ; elle est d'autant plus commode que la propriété de précipiter la gélatine dissoute s'applique indistinctement à toutes les variétés de tannins ; mais M. Muller a fait voir qu'un pareil procédé manque de précision (Polytechn. Journal, tome 151) parce que le précipité de tannate de gélatine ne se sépare jamais complètement de la dissolution, et il arrive à un résultat satisfaisant en ajoutant de l'alun à la dissolution de gélatine ; la précipitation est alors complète au bout de quelques minutes : pour s'assurer qu'elle est terminée sans que cependant on ait ajouté un excès de gélatine, on met une goutte du liquide dans un verre de montre placé sur une feuille de papier noir, et on y verse une goutte de dissolution de gélatine alunée. S'il n'y a pas de précipité on répète cet essai en substituant à la gélatine une goutte de décoction de noix de galle.

On peut évidemment se servir de la densité des solutions d'acide tannique pour déterminer la quantité qu'elles en renferment, mais ce procédé n'est applicable que dans le cas de solutions pures ; M. Hammer a proposé un moyen de l'employer quand le tannin, comme cela arrive presque toujours, est accompagné d'autres substances. (Répertoire de

chimie pure — 1864 — Wurtz.) Pour cela il se sert de peau réduite en poudre à la lime et détrempée puis exprimée dans un nouet de toile; après avoir pris d'abord la densité du liquide dans l'état où il se trouve, il en précipite le tannin en agitant la solution avec cette peau préparée (quatre parties de peau sont employées pour une partie de tannin que l'on présume exister dans la liqueur d'après son titre apparent) : il prend une seconde fois la densité du liquide et la différence des titres correspondant à ces deux densités donne le titre réel.

M. Pribram dose au moyen de l'acétate de plomb, le tannin des substances réduites en poudre (Bulletin de la Société chimique de Paris — 1867.) L'opération consiste à faire digérer dans l'eau pendant quelques instants 1 gram. de la poudre à essayer; on filtre et l'on ajoute 1 gram. d'acétate de plomb dissous dans 50 gram. d'eau; le précipité est recueilli sur un filtre et on le laisse sécher à l'air après l'avoir couvert avec du papier pour éviter une perte de substance, car il s'en sépare de petits éclats par la dessiccation. Le précipité une fois sec est chauffé un instant à 120 degrés; on le pèse puis on le calcine pour déterminer le poids de l'oxyde de plomb : la différence des deux pesées indique le poids du tannin.

La précipitation par les dissolutions métalliques ne saurait comme le fait remarquer M. Løwe, s'appliquer au dosage de l'acide quercitanique parce qu'on précipite en même temps un acide de nature pectique dont Berzélius et Braconnot ont signalé l'existence dans l'écorce de chêne. Cet acide étant à peu près insoluble dans l'alcool, on épuise l'écorce par l'eau bouillante et l'on évapore à siccité au bain-marie en ajoutant une goutte d'acide acétique : le résidu est repris par l'alcool qui ne dissout que l'acide tannique; on évapore l'alcool et l'on traite de nouveau le résidu par l'eau. Dans cette liqueur on peut alors précipiter le tannin par une dissolution métallique.

DOSAGES VOLUMÉTRIQUES : — Le plus connu des procédés de dosage du tannin au moyen des liqueurs titrées est celui de Pedroni fondé sur l'insolubilité du tannate d'antimoine. La liqueur d'épreuve ou *liqueur tannométrique* contient pour un litre d'eau 1 gramme 402 d'émétique et sature exactement 2 grammes d'acide tannique; on en remplit une

burette nommée *tannomètre*, de 50 centimètres cubes de capacité, graduée en demi-centimètres cubes, de sorte que chaque degré représente 0 gram. 01 centigram. d'acide. Versant cette liqueur goutte à goutte dans la solution de tannin jusqu'à cessation de précipité, on lit sur la burette le nombre des degrés employés : ce nombre représente en centigrammes la quantité de tannin en dissolution.

Ce mode d'essai n'est pas d'une grande exactitude parce que l'émétique réagit non-seulement sur le tannin, mais aussi sur l'acide gallique.

M. Gerland a reconnu (Répertoire de chimie appliquée.—Barreswill—1863) que l'addition de sel ammoniac dans la liqueur antimoniale empêche la dernière de ces réactions qui serait une cause d'erreur. Grâce à cette modification, voici comment il faut opérer : on dissout dans un litre d'eau 2 gram. 611 d'émétique desséché à 100 degrés : chaque centimètre-cube de cette solution peut précipiter 0 gram. 005 milligram. de tannin, mais elle ne produit aucun changement appréciable dans une dissolution de ce corps ; si l'on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, le tannate d'antimoine se sépare immédiatement sous forme d'un précipité cailleboté volumineux qui se dépose rapidement par l'agitation, laissant la liqueur surnageante limpide, de sorte qu'il est facile de constater si une goutte de solution d'émétique y produit un nouveau précipité : si l'on a employé la quantité exactement nécessaire de solution d'épreuve, la liqueur claire ne contient plus ni tannin ni émétique. L'auteur a constaté que ni l'acide gallique, ni les matières colorantes et autres extraites par l'eau des substances astringentes n'affectent ce procédé d'analyse : D'après ses expériences le tannin de la noix de galle renferme ordinairement 97 % et celui de l'écorce de chêne 12, 57 % d'acide tannique par.

Enfin la propriété que possèdent le tannin et l'acide gallique d'absorber l'oxygène au contact des alcalis a donné à M. Mittenzwei l'idée d'une méthode de dosage de ces deux composés, même lorsqu'ils sont en présence l'un de l'autre ; (Bulletin de la Société chimique de Paris—1865.) La solution alcaline et la solution astringente sont mêlées, et le mélange placé dans un espace clos renfermant de l'oxygène ; on mesure

la quantité de gaz absorbé par la quantité de liquide que l'absorption peut faire rentrer dans l'espace clos. 4 gram. de tannin absorbe 175 centimètres cubes d'oxygène, 0 gr. 700 milligram. d'acide gallique en absorbent le même volume, mais beaucoup plus rapidement : C'est là-dessus que l'on se fonde pour doser approximativement les deux acides.

Mais il vaut mieux dans le cas d'un mélange, absorber d'abord le tannin par une membrane animale, puis doser l'acide gallique ; sur une autre portion de solution on observera l'absorption totale, et la différence indiquera la quantité de tannin que contenait la solution.

### TROISIÈME PARTIE

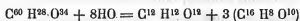
#### PRINCIPAUX CONGÉNÈRES DU TANNIN

Parmi les nombreux produits découverts dans les plantes astringentes et que l'on considère comme des tannins particuliers, les uns ont une constitution et des propriétés analogues à celles du tannin de la noix de galle, les autres doivent sans doute être plutôt rapportés à l'acide gallique.

Un certain nombre de ces produits, dans le dédoublement que leur font subir les acides étendus, donnent outre le glucose, des acides pouvant être regardés comme des isomères de l'acide gallique ; d'autres se transforment sous la même action en matières rouges, lesquelles sont constituées par un mélange de tannin pur et soluble dans l'eau, avec un produit qui en dérive par oxydation. C'est par ceux-là que je commencerai, renvoyant ainsi après l'étude de l'acide quinotannique, celle de l'acide quercitannique que l'on place d'ordinaire immédiatement à côté du tannin de la noix de galle.

ACIDE MORINTANNIQUE. —  $C^{30} H^{28} O^{34}$ . Découvert par M. Chevreul dans le *Bois jaune ou morus tinctoria*, c'est peut-être de tous les acides tanniques celui dont il serait le plus facile de mettre la formule en harmo-

nie avec celle du tannin de la noix de galle : M. Strecker a reconnu en effet que sa solution se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en un produit nommé *acide morinique*, voisin de l'acide gallique :



Acide morinique.

Cet acide accompagne toujours du reste le tannin dans le bois jaune.

L'acide morintannique étudié surtout par M. Bolley se présente sous la forme d'une poudre cristalline composée de rhomboédres microscopiques d'un jaune plus ou moins foncé, sans odeur ni saveur : il fond à 200 degrés et se décompose vers 270 degrés en dégageant de l'acide carbonique, de l'acide phénique et de l'acide oxyphénique ou pyrocatéchine. Il est soluble seulement dans 400 parties d'eau froide, mais se dissout facilement dans l'éther et dans quatre ou cinq parties d'alcool rectifié. Ses dissolutions exercent une faible action acide sur le tournesol et brunissent à l'air : elles donnent avec les sels ferriques une coloration noir-verdâtre et précipitent la gélatine ; avec l'émétique et les sels de cuivre on a un précipité brun. Les morintannates se colorent tous en noir au contact de l'air.

ACIDE CACHOUTANNIQUE.  $C^{15} H^5 O^5 HO$ , ou *acide mimotannique*.

Le tannin du cachou a une grande analogie de propriétés avec celui de la noix de galle. Pour l'obtenir on traite le cachou par l'éther hydraté puis on distille l'éther ; le résidu lavé à l'eau froide est ensuite repris par l'eau bouillante qui le dissout ; on n'a plus qu'à évaporer cette dissolution dans le vide. Le produit obtenu est blanc, grenu, cristallin, d'une saveur d'abord astringente et ensuite douceâtre : il est à peine acide, peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Cet acide ne précipite ni les sels ferreux concentrés, ni l'émétique, il donne avec les sels ferriques une coloration noir verdâtre.

M. Delffs à la suite de recherches comparatives sur le cachou du Bengale et sur celui qui se trouve dans le commerce en cubes ou en morceaux paraissant résulter de cubes aplatis, a reconnu par l'extraction au moyen de l'éther que le cachou du Bengale fournit une quan-

tité considérable d'acide cachoutannique (environ 54 pour cent) tandis que l'autre n'en produit que peu ou point.

La dissolution d'acide cachoutannique abandonnée à elle-même dans un vase plat s'altère peu-à-peu en produisant du glucose et déposant de petits cristaux aciculaires et soyeux qui constituent l'*acide catéchique* ou la *catéchine*; (la dernière de ces dénominations est préférable parce que le produit obtenu ne rougit pas le tournesol). Cette métamorphose ressemble donc beaucoup à celle du tannin en acide gallique, et nous allons voir que l'analogie se poursuit encore si l'on compare à l'acide gallique le composé qui a pris naissance : en effet sa solution ne précipite pas la gélatine : il donne avec les sels ferriques une liqueur verte qui par l'addition d'un acétate alcalin, forme un précipité noir-violet, soluble dans l'acide acétique libre; l'acide gallique produit la même réaction, seulement le précipité ne se redissout pas dans l'acide acétique. A l'air humide ou sous l'influence de la chaleur la dissolution de catéchine absorbe de l'oxygène, prend une teinte rougeâtre et régénère l'acide cachoutannique : nous avons vu de même, dans l'expérience de M. Lowe, l'acide gallique oxydé par le nitrate d'argent reproduire du tannin. Comme dernière analogie remarquons encore que la catéchine donne à la distillation sèche, vers 220 degrés un produit pyrogéné, l'*acide oxyphénique*  $C^{12}H^6O^4$  tout-à-fait comparable à l'acide pyrogallique dont il ne diffère que par deux équivalents d'oxygène.

Traitée par la potasse fondue, la catéchine donne de l'*acide protocatéchique*; cette réaction est importante, et nous verrons ce dernier corps prendre naissance lorsque l'on soumet à l'action des alcalis fondus la plupart des produits de décomposition que fournissent avec le glucose, les tannins sous l'influence des acides dilués.

C'est probablement à l'acide cachoutannique que les divers kinos doivent leurs propriétés astringentes.

Les cachoutannates sont tellement altérables qu'ils n'ont pu encore être obtenus à l'état de pureté.

**ACIDE CAFETANNIQUE.**  $C^{23}H^{16}O^{14}$ . C'est M. Pfaff qui l'a extrait des graines du café en les faisant infuser dans l'alcool et traitant par l'eau qui sépare certaines matières grasses; dans la liqueur filtrée bouillante

il a versé de l'acétate de plomb, puis enfin décomposé par l'hydrogène sulfuré le cafétannate de plomb insoluble. Dans le café, l'acide cafétannique est ordinairement combiné à la potasse, la chaux, la magnésie, la caféine; on le rencontre aussi dans le thé du Paraguay. Il se présente sous la forme d'une masse jaunâtre vitreuse ou mamelonnée, légèrement acide, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'action de la chaleur il fond puis se carbonne en répandant l'odeur du café grillé. Sa solution aqueuse colore en vert-noir les sels de fer au maximum, réduit à chaud le nitrate d'argent et précipite les alcaloïdes, mais elle ne trouble ni les dissolutions d'émétique, ni celles de gélatine. Les acides étendus dédoublent le tannin du café en glucose fermentescible et *acide caféique*; ce dernier acide serait donc un congénère de l'acide gallique; comme la catéchine, il se transforme lorsqu'on le fond avec de la potasse, en acide protocatéchique.

**TANNIN DE LA RHUBARBE.** — On l'obtient en soumettant l'extrait aqueux de rhubarbe au traitement que l'on a fait subir aux graines de café pour préparer l'acide cafétannique. C'est une poudre jaune soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther; M. Kuhly (Bulletin de la Société chim. de Paris, 1868) lui attribue, lorsqu'il a été séché à 110 degrés, la formule  $C^{32}H^{36}O^{28}$ . Sa solution colore les sels ferreux en blanc, les sels ferriques en vert-noir, précipite les alcaloïdes, la gélatine et l'alumine, réduit les sels d'or et d'argent, mais n'occasionne aucun changement dans la dissolution d'émétique.

Les acides étendus dédoublent ce tannin en *acide Rheique* et en glucose.

**L'ACIDE GRENATANNIQUE** ou tannin de l'écorce de grenadier présente les mêmes propriétés que celui de la rhubarbe avec cette différence que l'acide sulfurique dilué le transforme en glucose et *acide Ellagique*.

**ACIDE QUINOTANNIQUE**  $C^{23}H^{16}O^{14}$ . En 1821 M. Pelletier et Caventou, se livrant à des recherches chimiques sur les matières contenues dans les écorces de quinquina, ont fait bouillir une dissolution aqueuse d'extrait alcoolique de quinquina gris avec un grand excès de magnésie pure; au bout de quelques instants la liqueur passa du rouge au jaune.



et donna un précipité qui, après avoir été lavé et desséché fut traité à plusieurs reprises par l'alcool pour en retirer la cinchonine. Par l'addition d'un peu d'acide acétique, la liqueur s'est aussitôt colorée en rouge brun : les expérimentateurs reconnurent qu'elle contenait à ce moment de l'acétate de magnésie et une matière colorante rouge soluble qu'ils isolèrent en traitant par l'acétate de plomb et décomposant par l'hydrogène sulfuré. Cette matière jouit de toutes les propriétés du tannin : elle colore les sels ferriques en vert-noir (pourtant celle que l'on obtient avec les extraits d'écorce de la plupart des quinquinas jaunes les colore en brun); elle précipite sensiblement l'émétique et abondamment la gélatine, se combine avec les oxydes métalliques et donne dans la solution d'amidon un précipité qui se redissout au dessus de 50 degrés. MM. Pelletier et Caventou nommèrent cette matière *rouge cinchonique soluble* par opposition avec un autre produit, le rouge cinchonique insoluble, obtenu en faisant à plusieurs reprises digérer l'extrait alcoolique de quinquina dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, laissant déposer et lavant le résidu à l'eau bouillante; ce dernier produit ne saurait être rapporté au tannin. Un peu plus tard, Berzélius fit voir que le rouge cinchonique soluble n'est pas du tannin proprement dit, mais un mélange d'acide quinotannique avec un composé qui en dérive par oxydation.

Pour extraire l'acide quinotannique du quinquina où il se trouve combiné avec la quinine et la cinchonine, on met l'écorce en digestion avec un acide très-étendu qui s'empare des bases et met le tannin en liberté : en ajoutant du carbonate de magnésie dans la liqueur, on précipite du quinotannate de magnésie; il ne reste plus qu'à décomposer ce sel comme il a été déjà dit, par l'acétate de plomb, puis par l'hydrogène sulfuré.

L'acide quinotannique est jaune amorphe, d'une saveur astringente, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; lorsqu'on le chauffe il dégage l'odeur de l'acide phénique. Sa dissolution précipite la gélatine et colore les sels ferriques en vert-noir. Les acides étendus le dédoublent en glucose et rouge cinchonique. Le même phénomène se produit spontanément dans sa dissolution au contact de l'air; elle absorbe rapidement

de l'oxygène et se colore en brun-rougeâtre en donnant du rouge cinchonique ; ce dernier n'est donc que le produit de l'oxydation de l'acide quino-tannique, et comme la catéchine il fournit de l'acide protocatéchique lorsqu'on le traite par la potasse fondue.

Tous les tannins qu'il nous reste encore à examiner sont susceptibles de fournir par leur dédoublement des matières rougeâtres offrant de grandes analogies avec le rouge cinchonique.

**ACIDE QUERCITANNIQUE.** Le tannin de l'écorce de chêne dont la composition n'est pas exactement connue, possède la plupart des propriétés de celui de la noix de galle ; il ne s'en écarte que par deux caractères, la nature du précipité qu'il forme avec la gélatine, et la transformation que lui font subir les acides étendus bouillants. Sa combinaison avec la gélatine est imputrescible, propriété qui, jointe à son abondance relative, lui a valu l'emploi qu'on en fait depuis un temps immémorial dans l'opération du tannage des peaux. Quant au dédoublement qu'il éprouvé sous l'influence des acides, ce dédoublement produit non pas du sucre et de l'acide gallique, mais du sucre et du *Rouge Quercique* : ainsi l'extrait aqueux d'écorce de chêne additionné d'acide sulfurique dilué donne un dépôt floconneux brun renfermant le rouge quercique, mais dans lequel on n'observe que des traces d'acide gallique. Le rouge quercique possède, du reste, les propriétés générales de cette classe de composés dérivés du tannin : outre que la potasse fondue le transforme en acide protocatéchique, il est soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque ; l'acide chlorhydrique précipite cette dernière solution.

Les tannins de l'écorce des *Salix triandra* et *undulata*, du gland du *Quercus Ægyptus*, qui, par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu donnent du glucose mais point d'acide gallique, paraissent identiques avec le tannin de l'écorce de chêne.

Toutes les autres réactions attribuées au tannin de la noix de galle, s'appliquent à l'acide quercitannique.

**ACIDE FILICITANNIQUE.** En agitant une décoction aqueuse de racine de fougère avec de l'éther qui lui enlève une résine, puis traitant la liqueur filtrée par l'acétate de plomb et décomposant enfin au moyen de

l'acide sulfhydrique le précipité formé, on obtient après évaporation un extrait brun qui est le tannin de la fougère. Cet acide, étudié par M. Malin, ressemble beaucoup à l'acide quinotannique. Il est peu soluble dans l'alcool absolu et donne avec les sels ferriques une coloration vert-olive devenant violette par l'addition des alcalis. L'acide sulfurique étendu le dédouble en glucose et en flocons rouges qui constituent le *Rouge flicique* analogue pour les propriétés au rouge cinchonique, et donnant comme lui avec la potasse en fusion, de l'acide protocatéchique.

Le *tannin du Ratanhia* présente les mêmes propriétés; il est rouge et soluble dans l'eau. On l'obtient en traitant l'extrait de ratanhia par l'éther; ce liquide dissout le tannin en même temps qu'une cire que l'on sépare au moyen de l'alcool. Les acides étendus produisent avec lui une résine amorphe ou *rouge de ratanhia* offrant tous les caractères du rouge cinchonique; avec la potasse fondue il fournit de l'acide protocatéchique.

Mentionnons enfin le *tannin du Marronnier d'Inde* dont les caractères essentiels sont identiques avec ceux des deux précédents. Suivant M. Rochleder il répond à la formule  $C^{52} H^{24} O^{24}$  et ne paraît pas former de combinaisons définies avec les bases.

---

## QUATRIÈME PARTIE

---

### USAGES DU TANNIN ET DES SUBSTANCES ASTRINGENTES EN PHARMACIE ET EN THÉRAPEUTIQUE

Un grand nombre de plantes médicinales doivent leurs propriétés au tannin qu'elles contiennent; leur énumération serait trop longue et j'ai du reste déjà cité les principales.

M. Soubeyran, dans son traité de pharmacie théorique et pratique

divise les substances tannifères en deux grands groupes : celles qui, comme la noix de galle, les écorces de chêne et de grenadier, le cachou, la gomme Kino, les racines de ratanhia, de bistorte, les feuilles de ronce, de sumac, d'uva-ursi, les fleurs de koussou, les roses de Provins, etc., etc., ne possèdent que les propriétés du tannin, et celles qui renfermant en même temps de l'huile essentielle, joignent une action excitante à l'action astringente; telles sont les différentes espèces de cannelles, l'écorce de Winter, les fleurs d'œillet, d'absinthe, les fruits du chêne, du piment de la Jamaïque et de l'anis étoilé, etc.

Toutes ces substances servent de bases à une foule de médicaments : le miel rosat et la conserve de roses rouges, les préparations de cachou, de kino, de ratanhia, de consoude, d'écorce de chêne, de polygala, de monésia sont les plus connus. Aussi les principes astringents et l'acide gallique jouent un rôle considérable dans la plupart des décoctions et mixtions médicamenteuses. Après avoir passé en revue les réactions du tannin, est-il nécessaire de rappeler tout d'abord que les vases en fer non élamé ne doivent jamais être employés pour ces préparations non plus que les blancs d'œufs ni l'albumine de sang, lorsqu'on a une infusion ou un sirop de ces matières à clarifier; il faut dans ce dernier cas, recourir à la clarification au charbon.

Tout contact des matières tannantes avec les émulsions, les décoctions animales ou celles qui peuvent contenir un alcaloïde et les dissolutions métalliques, doit être soigneusement évité; entre autres exemples, il ne faut pas comme on le fait quelquefois pour obtenir un gargarisme astringent, associer l'alun au miel rosat : outre que la matière colorante de la rose se fixe sur une portion de l'alumine pour former une laque, il se produit dans ce cas du tannate d'alumine insoluble.

Vauquelin a le premier remarqué qu'en général les sèves végétales qui renferment du tannin ne contiennent point d'albumine, et vice versa, de sorte que ces deux substances ne se trouvent pas naturellement en présence dans les plantes; mais la même observation ne pourrait s'appliquer à l'amidon qui est aussi précipité par le tannin à une température supérieure à 50 degrés. Si l'on fait bouillir dans l'eau les parties des végétaux contenant simultanément de l'amidon et du tan-

nin, comme l'écorce des divers quinquinas, les racines de patience, de bistorte, de ratanhia, de tormentille, les liqueurs se troublent par refroidissement ; dans le cas des quinquinas le trouble est dû en outre au composé formé par le rouge cinchonique et les alcaloïdes, lequel est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

C'est probablement la matière astringente du girofle et de la cannelle qui, dans le laudanum de Sydenham réagit au bout d'un certain temps sur les alcaloïdes de l'opium pour modifier leurs combinaisons primitives. Le vin de quinquina se décolore à la longue par suite d'une action semblable, et les préparations ferrugineuses se décomposent rapidement lorsqu'on les associe au quinquina.

On pourrait presque dire que certains opiaux et électuaires des anciennes pharmacopées, dont on a de nos jours conservé l'usage, sont formés de substances se neutralisant deux à deux ; ces médicaments jouissent pourtant d'une efficacité incontestable ; efficacité due sans aucun doute à ce que plusieurs substances douées de propriétés semblables y prédominent. Ainsi le diascordium et surtout la thériaque dont la formule est si complexe ne doivent guère leur action médicamenteuse qu'à l'opium et au tannin : encore ces mélanges perdent-ils en vieillissant de leurs qualités somnifères et astringentes et éprouvent-ils un changement notable dans l'odeur et la saveur.

Les principes astringents précipitent diverses résines de leurs dissolutions alcooliques, et il est certain qu'ils atténuent partiellement les propriétés de certaines plantes émétiques ou purgatives comme l'épurga et la gratiole, l'ipécacuanha, l'aloès, le Jalap, le turbith et la scammonée.

Les huiles oxydées et épaissies paraissent également contracter une combinaison insoluble avec le tannin.

L'alcool à 60° est le véhicule qui convient le mieux pour la préparation des teintures chargées de produits astringents ; si l'on se servait d'alcool moins dilué la teinture contiendrait trop peu de matières tannantes. Il ne faut jamais employer l'éther dans ces sortes de préparations.

Les parties tanniques solubles des plantes doivent être extraites au

moyen de l'eau froide ou seulement tiède si la liqueur est destinée à la préparation d'un extrait ou d'un sirop. On fait une infusion dans le cas où la solution doit servir de tisane ou être conservée, et on la filtre pour séparer le précipité formé par refroidissement.

Par l'évaporation des liqueurs aqueuses chargées de matières astringentes, on obtient des extraits qui renferment toujours outre ces matières, différents principes étrangers. S'ils n'ont pas été complètement desséchés ces extraits moisissent facilement et subissent une sorte d'altération semblable à celle qui transforme le tannin dissous dans l'eau en acide gallique.

Les vins blancs destinés à l'usage médical contractent fréquemment une maladie qui est la conséquence même de leur mode de fabrication : on les obtient très-souvent en effet avec le raisin rouge en ayant soin pour qu'ils ne puissent pas se colorer, de les laisser pendant fort peu de temps en contact avec la grappe ; comme c'est surtout cette partie du fruit qui renferme du tannin, ces vins en sont parfois presque entièrement privés, ce qui permet à une matière albuminoïde, la *Glaïadine*, de leur faire subir un commencement de fermentation visqueuse et de les rendre filants. En ajoutant au vin une solution de tannin qui précipite la glaïadine, on corrige cette altération.

Le tannin agit sur nos organes à la manière des toniques, et ses propriétés astringentes ne sont en définitive que des propriétés toniques dont la puissance et la rapidité sont singulièrement exagérées : bien que ses combinaisons avec les tissus et les liquides de l'économie soient insolubles il est aujourd'hui parfaitement démontré que sous des influences encore peu connues elles se dissolvent et sont entraînées dans la circulation ; le sang s'épaissit, faisant ainsi subir au tannin dans l'appareil vasculaire une transformation importante par suite de laquelle il est éliminé dans l'urine à l'état d'acide gallique.

Les composés pharmacologiques à base de tannin font sur tous les tissus une impression analogue à celle qu'ils produisent dans la bouche ; ils resserrent leurs fibres et donnent ainsi aux divers organes une texture plus solide.

L'action attractive que les préparations de tannin exercent sur la

surface gastrique incommode parfois l'estomac ; il est donc nécessaire de surveiller l'effet qu'elles produisent afin d'en interrompre l'emploi au besoin. Employé pur ou en dissolution concentrée, le tannin peut causer des accidents parce qu'il possède une puissance médicale à la fois très-grande et très-prompte à produire ses effets. (M. Bouchardat.)

Suivant M. Cavarra, le tannin pur ne peut sous le double rapport de son action médicale et de la promptitude avec laquelle il agit, être assimilé aux substances qui en contiennent le plus ; il leur est de beaucoup supérieur. C'est pourquoi dans la pratique médicale on préfère à l'emploi du tannin pour l'usage interne, celui des matières astringentes, encore ces dernières sont-elles plus ou moins facilement tolérées par l'appareil digestif. La noix de galle possède une saveur styptique aussi bien qu'astringente ; le cachou, le kino, l'extrait de ratanhia manifestent une action plus douce : l'extrait de monésia grâce à sa saveur sucrée convient spécialement pour combattre la diarrhée des enfants.

La thérapeutique a recours au tannin non-seulement dans le traitement de la diarrhée, mais dans ceux des fièvres d'accès, de la chlorose, des névroses de l'estomac, des écoulements uréthraux et des ulcères de la matrice. C'est surtout pour arrêter l'hémoptysie et les hémorrhagies passives qu'il est employé avec succès. Dans certains cas on lui substitue plusieurs de ses sels : le tannate de bismuth est quelquefois prescrit à l'intérieur, les tannates de plomb, de zinc, de quinine à l'extérieur, incorporés dans des pommades.

L'insolubilité des composés formés par le tannin avec tous les alcaloïdes végétaux et la plupart des sels métalliques en dissolution le font employer assez souvent comme antidote dans les empoisonnements par ces substances ; il est surtout usité comme contrepoison de l'émétique et des préparations renfermant de la morphine.

Jusqu'à présent on n'a pas pu combattre avec efficacité l'action toxique de la strychnine, pourtant les expériences du docteur Kursak à ce sujet (Union médicale, décembre 1860) l'ont amené à conclure que le tannin promptement administré est bien préférable au curare ; on sait en effet que le curare, seul antidote usité en pareil cas, suspend les

convulsions tétaniques mais empêche rarement la mort. En attendant qu'une décoction de noix de galle soit préparée, on fait prendre au malade un excès de tannin dissous dans l'eau, parce que les matières contenues dans l'estomac et particulièrement la gélatine peuvent absorber une portion du médicament.

Vu: Bon à imprimer,

Vu et permis d'imprimer,

Le Directeur,

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

BUSSY

A. MOURIER

